

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/099181 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D06M 16/00**,
D21H 21/36, D06M 15/21, 15/263, 15/267, 15/285

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04806

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2002 (02.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 27 513.7 6. Juni 2001 (06.06.2001) US

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **OTTERSBACH, Peter** [DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE). **KOSS-MANN, Beate** [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, 58091 Hagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL NONWOVEN FABRICS

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLE VLIESTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to the application and use of antimicrobial polymers for producing antimicrobially active non-woven fabrics and to the use of the antimicrobial nonwoven fabrics themselves. Preferred nonwoven fabrics are textile composites, polymer fibers, metal fibers, glass wool, plant fibers and paper.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft den Einsatz und die Verwendung antimikrobieller Polymere zur Herstellung antimikrobiell wirksamer Vliesstoffe sowie die Verwendung der antimikrobiellen Vliesstoffe. Bevorzugte Vliesstoffe sind Textilverbundstoffe, Polymerfasern, Metallfasern, Glaswolle, Pflanzenfasern, Papier.



WO 02/099181 A1

Antimikrobielle Vliesstoffe

Die Erfindung betrifft den Einsatz und die Verwendung antimikrobieller Polymere zur Herstellung von antimikrobiellen Vliesstoffen wie Textilverbundstoffen und Papieren.

5

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie

10 zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

15

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

20

Daneben gibt es auch eine Reihe technischer Systeme, die durch mikrobiellen Bewuchs in ihrer Leistungsfähigkeit stark eingeschränkt oder aber sogar gänzlich unbrauchbar werden. Insbesondere Systeme zur Stofftrennung, wie z.B. Membranen oder Filter, werden durch mikrobielle Ablagerungen und Bewuchs stark beeinträchtigt. So verkürzt z.B. bei der Meerwasserentsalzung der Bewuchs der Systeme mit Meeresalgen die Laufzeiten oft beträchtlich. Bei anderen Systemen, wie z. B. der Tiefenfiltration, kann der Filterkuchen durch

25 aufgewachsene Biofilme vorzeitig verstopfen. Dem versucht man bei der Querstromfiltration durch Einsatz einer definierten Strömung quer zur Filtrationsebene zu begegnen, was sich in der Praxis aber bisher als nicht ausreichend zur Verhinderung des Aufwachsens von Biofilmen gezeigt hat.

30

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell

wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

- 5 Im Bereich der Seefahrt stellt das Fouling der Schiffsrümpfe eine ökonomisch relevante Einflußgröße dar, da mit dem Bewuchs verbundenen erhöhten Strömungswiderstand der Schiffe ein deutlicher Mehrverbrauch an Kraftstoff verbunden ist. Bis heute begegnet man solchen Problemen allgemein mit der Einarbeitung giftiger Schwermetalle oder anderer niedermolekularer Biozide in Antifoulingbeschichtungen, um die beschriebenen Probleme
10 abzumildern. Zu diesem Zweck nimmt man die schädlichen Nebenwirkungen solcher Beschichtungen in Kauf, was sich aber angesichts der gestiegenen ökologischen Sensibilität der Gesellschaft als zunehmend problematisch herausstellt.

So offenbart z. B. die US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat,
15 Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Copolymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

- 20 In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

25

Aus der europäischen Patentanmeldung 0 862 858 ist weiterhin bekannt, daß Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen.

- Dieses Terpolymer weist ohne Zusatz eines mikrobiziden Wirkstoffs eine sogenannte
30 Kontaktmikrobizidität auf. Es sind aus den folgenden Patentanmeldungen eine große Anzahl Kontaktmikrobizider Polymere bekannt: DE 100 24 270, DE 100 22 406, PCT/EP00/06501, DE 100 14 726, DE 100 08 177, PCT/EP00/06812, PCT/EP00/06487, PCT/EP00/06506,

PCT/EP00/02813, PCT/EP00/02819, PCT/EP00/02818, PCT/EP00/02780, PCT/EP00/02781, PCT/EP00/02783, PCT/EP00/02782, PCT/EP00/02799, PCT/EP00/02798, PCT/EP00/00545, PCT/EP00/00544.

- 5 Diese Polymere enthalten keine niedermolekularen Bestandteile; die antimikrobiellen Eigenschaften sind auf den Kontakt von Bakterien mit der Oberfläche zurückzuführen.

Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen,
10 wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden. Daneben spielen anwendungstechnische Fragestellungen eine ebenso bedeutende Rolle, da die antimikrobiellen Polymere oftmals mit anderen Kunststoffen zusammen verarbeitet werden, um deren Resistenz gegenüber mikrobiologischen Angriffen zu stärken bzw. diese im Idealfall gänzlich zu
15 inertisieren.

Besonders Textilverbundstoffe und Papiere, bei denen aus Filamenten und Fasern unmittelbar flächige Gebilde erzeugt werden, sind aufgrund ihrer im Allgemeinen porösen Struktur gepaart mit einer großen Oberfläche besonders anfällig gegenüber mikrobiologischen Angriffen. Dies
20 kann, z.B. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, bis hin zur kompletten Zersetzung des Substrates führen, was sich gerade bei überlieferten antiquarischen Büchern und Schriften verheerend auswirkt, und für den Denkmalschutz katastrophale Auswirkungen zeitigt.

Aber auch ein partieller Befall derartiger Substrate mit Mikroben kann sich nachteilig
25 auswirken. So basieren z. B. viele Filtersysteme auf derartigen Non-wovens, die im Zuge eines Befalls mit Schimmelpilzen als wahre Brutstätten für Mikroben fungieren können. Solchermaßen verunreinigte Systeme, z.B. innerhalb von Pollenfiltern als Bestandteil von Luftreinigungsmodulen, können giftige Toxine und Sporen über einen langen Zeitraum hinweg in hohen Dosen freisetzen. Dies ist gerade bei der zunehmenden Verbreitung solcher Systeme
30 im Automobil-, aber gleichermaßen auch im stationären Bereich wie Klimaanlage, von wachsender Brisanz, und kann bei empfindlichen oder gesundheitlich vorgeschädigten Personen zu gefährlichen Allergien und schweren Erkrankungen führen.

Aus DE 10 11 0885.0 sind Trennsysteme wie Filter, Membrane oder Siebe bekannt, die antimikrobielle Polymere enthalten. Diese Trennsysteme sind flächige, poröse Materialien und daher für viele Anwendungsformen zu feinmaschig bzw. feinporig oder zu unflexibel.

- 5 In Anbetracht der o. g. Anwendungen wäre es wünschenswert, auch nicht-gewebte Materialien antimikrobiell auszurüsten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Vliesstoffe, enthaltend antimikrobielle Polymere.

10

Als Vliesstoffe werden im folgenden alle nicht gewebten Materialien bezeichnet, wobei Faserstoffe, Textilverbundmaterialien, Wirtvliese oder Vliese mit Vorzugsorientierung umfasst werden.

- 15 Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Vliesstoffe vollständig aus antimikrobiellen Polymeren aufgebaut; es ist auch möglich dass die Vliesstoffe nicht-antimikrobielle Substrate wie Papier, Textilverbundstoffe, Polymerfasern, Metallfasern, Glaswolle, Pflanzenfasern enthalten.

- 20 Da die Wirkung der antimikrobiellen Polymere auf den Kontakt von Mikroorganismen mit einer Oberfläche zurückzuführen sind, schlägt sich eine große aktiv verfügbare Oberfläche, wie sie den beschriebenen Substraten im Allgemeinen innewohnt, in einer verstärkten antimikrobiellen Wirkung nieder. Hierdurch kann man den beschriebenen Nachteil der leichten Verkeimbarkeit großer Oberflächen in einen Produktnutzen umkehren, da sich durch eine antimikrobielle Ausrüstung dieser vergrößerten Oberflächen mittels antimikrobieller Polymere
- 25 effiziente Luftreinigungssysteme realisieren lassen. Je nach Art der verwendeten non-wovens lassen sich durch eine derartige Vorgehensweise natürlich auch flüssigkeitsbasierende Durchflußsysteme in mikrobiologischer Hinsicht aufwerten.

- Die erfindungsgemäßen Vliesstoffe können hergestellt werden, indem man im Verlauf der Herstellung von Vliesen, z. B. von Textilverbundstoffen und Papieren der Fasermischung
- 30 antimikrobielle Polymere zusetzt, bereits gefertigte Vliese mit antimikrobiellen Polymeren ausrüstet oder aber Vliese aus Polymeren durch ein Oberflächengrafting von Monomeren oder Monomerenmischungen, aus denen antimikrobielle Polymere hergestellt werden, veredelt.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Vliesstoffe können vollständig aus antimikrobiellen Polymeren bestehen. Diese Polymere können z. B. in Form von Fasern hergestellt und anschließend zu einem Wirtvlies verarbeitet werden. Es ist auch möglich, konventionelle, d. h. nicht-antimikrobielle Vliesstoffe mit antimikrobiell wirksamen Polymeren zu beschichten, oder
5 konventionelle, d. h. nicht-antimikrobielle, Polymere durch ein Oberflächengrafting von Monomeren oder Monomerenmischungen, aus denen antimikrobielle Polymere hergestellt werden können, unter Erhalt einer antimikrobiellen Oberfläche zu beschichten.

Es ist auch möglich, ein Polymerblend aus antimikrobiellen und weiteren, d. h.
10 antimikrobiellen und/oder nicht antimikrobiellen Polymeren zur Herstellung der Vliesstoffe, einzusetzen.

Bei den nachträglich antimikrobiell ausgerüsteten Vliesen kann das Substrat bereits als Vlies vorliegen oder es kann das Vlies-Vorprodukt, z. B. Fasern oder Fäden beschichtet werden.
15

Das aus allen beschriebenen Vorgehensweisen resultierende Produkt ist ein ohne Zusatz niedermolekularer Biozide antimikrobiell ausgerüsteter Textilverbundstoff oder Papier.

Die so hergestellten Produkte lassen sich prinzipiell zu allen Produkten weiterverarbeiten, die auch bisher auf unmodifizierten Textilverbundstoffen und Papieren basieren. Bei diesen
20 Produkten kann es sich z.B. um Filter, Einwegtücher, Einwegtaschentücher, Hygieneartikel, Papiere, Verpackungspappen oder dergleichen handeln.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vliese können die allgemein bekannten Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren für Textilverbundstoffe und Papiere Verwendung finden, wie sie
25 in der einschlägigen Literatur, wie z.B. in Hans-Georg Elias, Makromoleküle, Band 2 Technologie, Hüthig & Wepf Verlag, 5. Auflage, S. 547 bis 557, näher beschrieben werden.

So lassen sich antimikrobiell ausgerüstete Cellulosepapiere beispielsweise durch Zugabe von antimikrobiellen Polymeren im Verlauf der Verarbeitung der wäßrigen Suspension der
30 Cellulosefasern erhalten.

Bereits gefertigte Textilverbundstoffe und Papiere können durch Imprägnierung mittels einer

Lösung oder Dispersion des antimikrobiellen Polymers gefertigt werden.

Eine nachträgliche Veredelung kommerziell verfügbarer Polymere, Textilverbundstoffe und Papiere durch ein Oberflächengrafting erfolgt z.B. dadurch, daß an der Oberfläche der zu veredelnden Substrate Radikalzentren erzeugt werden, die als Ausgangspunkte des Pfropfverfahrens dienen können. Die Erzeugung entsprechender Radikalzentren wird z.B. durch Beflammung, Korona, Plasma, UV-Strahlung oder Initiatoren ermöglicht, wie z.B. in der US-Patentschrift 5 967 714 und 6 096 800 näher erläutert.

10 Durch die beschriebenen Vorgehensweisen erhält man antimikrobiell ausgerüstete Vliesstoffe, die sowohl die erforderlichen mechanischen und Verarbeitungseigenschaften für die gestellten Aufgaben als auch die biochemische Hemmwirkung für das Mikrobewachstum in nahezu idealer Weise miteinander verbinden. Da das antimikrobielle Polymer in der Matrix der Vliesstoffe fixiert ist und demzufolge keine niedermolekularen Bestandteile in die Umwelt
15 freigesetzt werden, können solche Systeme auch in sensiblen Bereichen, wie z.B. der Luftreinigung oder dem direkten Körperkontakt, z.B. beim Einsatz als Papiertaschentuch, Verwendung finden, ohne dass mit einem toxikologisch bedenklichen Übertritt von Bioziden aus dem Produkt zu rechnen ist.

20 Bevorzugt werden zur Herstellung der antimikrobiellen Polymere Stickstoff- und Phosphorfunktionalisierte Monomere eingesetzt. Derartig funktionalisierte Monomere eignen sich auch für die beschriebene Veredlung mittels Oberflächengraftings. Insbesondere werden diese Polymere aus mindestens einem der folgenden Monomere hergestellt:

Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester,
25 Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester,
Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid,
Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-
30 Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-

benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.

Optional können bei der Herstellung der antimikrobiellen Polymere bzw. der Beschichtung
5 weitere aliphatisch ungesättigte Monomere Verwendung finden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Acrylate oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol oder seine Derivate, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinyllessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z.B. Methacrylsäuremethylester,
10 Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester.

Der Anteil der antimikrobiellen Polymere in den Vliesstoffen kann 0.01 bis 70 Gew.-%,
15 bevorzugt 0.1 bis 40, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% betragen.

Als Substrate können im Prinzip alle zur Herstellung von Vliesstoffen verwendeten Materialien Verwendung finden, insbesondere Glaswolle, Metallfasern, Papier, Seide, Kunstseide, Baumwolle, Wolle, Flachs, Ramie, Aramid, Polyethersulfone, Polyamide, Polyester,
20 Polyacrylderivate, Polyethylen, Polypropylen, PTFE, Polymethacrylate, Polysulfone, Polyacrylnitrile, Zellstoff, Cellulose, Celluloseacetat oder weitere Cellulosederivate. Die Cellulosederivate besitzen, wie alle anderen hydrophilen Textilverbundstoffe und Papiere auch, den Vorteil, dass keine Mikrodomainbildung mit den oftmals ebenfalls hydrophilen antimikrobiellen Polymeren zu erwarten ist, wodurch eine gleichmässige
25 Oberflächenverfügbarkeit der antimikrobiellen Polymere erleichtert wird.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten mikrobiziden Vliesstoffe als Teil von Filtersystemen oder Filtermodulen, zur
30 Filtration von Bier, Wein, Obstsaften, Milch oder Trinkwasser oder in Klimaanlage, in Flüssig/Gasförmig-Trennsystem (Oxygenatormodul) sowie in Kleidung, Bettwäsche, Abdecklacken, Boden- oder Wandbeläge, Reinigungstücher, Hygienematerial, Taschentücher,

Sitzbezügen oder in Klimaanlage.

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, welche die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er
5 in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

50 mL Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,5
10 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für
15 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird im Anschluß fein zermörsert.

Beispiel 1a:

5 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 100 mL Ethanol gelöst. In diese Mischung wird ein
20 Rundfilterpapier mit einem Durchmesser von 5 cm für die Dauer von 3 Sekunden getaucht. Im Anschluß wird der so behandelte Filter für die Dauer von 2 Stunden bei 35 °C getrocknet.

Beispiel 1b:

Der beschichtete Filter aus Beispiel 1a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete
25 System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 1c:

30 Der beschichtete Filter aus Beispiel 1a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension

entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 1d:

- 5 Je ein imprägnierter Filter aus Beispiel 1a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Filter ein Bewuchs feststellbar.

10 **Beispiel 2:**

50 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 250 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,5 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit
15 wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20 **Beispiel 2a:**

5 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 100 mL Ethanol gelöst. In diese Mischung wird ein Rundfilterpapier mit einem Durchmesser von 5 cm für die Dauer von 3 Sekunden getaucht. Im Anschluß wird der so behandelte Filter für die Dauer von 2 Stunden bei 35 °C getrocknet.

25 **Beispiel 2b:**

Der beschichtete Filter aus Beispiel 2a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2
30 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 2c:

Der beschichtete Filter aus Beispiel 2a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr
5 nachweisbar.

Beispiel 2d:

Je ein imprägnierter Filter aus Beispiel 2a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3
10 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Filter ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 2e:

5 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 100 mL Ethanol gelöst. Diese Mischung wird in
15 eine handelsübliche Sprühflasche gegeben. Mittels Sprühflasche wird dann ein kommerzielles Papiertaschentuch der Marke Tempo für die Dauer von 2 Sekunden besprüht. Im Anschluß wird das so behandelte Papiertaschentuch für die Dauer von 2 Stunden bei 35 °C getrocknet.

Beispiel 2f:

20 Je ein imprägniertes Papiertaschentuch aus Beispiel 2e wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Papiertaschentücher ein Bewuchs feststellbar.

25 **Beispiel 3:**

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser
30 Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu

entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a:

1 g des Produktes aus Beispiel 3 werden 1500 g einer 0,9 %igen wäßrigen Suspension von
5 Cellulosefasern zugegeben. Diese Mischung wird auf ein Bronzesieb aufgetragen, wodurch
Wasser und feinere Partikel ablaufen und sich ein nasses Vlies bildet. Das erhaltene Vlies wird
gepresst und über einen Zylindertrockner geführt, wodurch das restliche Wasser verdampft und
das Vlies verfestigt wird. Das fertige Vlies wird in 3 mal 3 cm große Stücke zerschnitten.

10 **Beispiel 3b:**

Je ein zugeschnittenes Vliesstück aus Beispiel 3a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp.,
Gloeocapsa sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß
für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben
ist bei keinem der Vliesstücke ein Bewuchs feststellbar.

15

Beispiel 4:

2 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich), 5,7 g Triton X 405 (Fa. Aldrich), 25 mL
VE-Wasser und 0,08 g Kaliumperoxodisulfat (Fa. Aldrich) werden in einem Dreihalskolben
vorgelegt und unter Argonzustrom auf 60 °C erhitzt. Danach werden über einen Zeitraum von 4
20 Stunden weitere 23 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat zugetropft. Anschließend rührt man
die Mischung noch weitere 2 Stunden bei 60 °C, danach läßt man die entstandene Emulsion auf
Raumtemperatur abkühlen.

Beispiel 4a:

25 5 g der Emulsion aus Beispiel 4 werden 1500 g einer 0,9 %igen wäßrigen Suspension von
Cellulosefasern zugegeben. Diese Mischung wird auf ein Bronzesieb aufgetragen, wodurch
Wasser und feinere Partikel ablaufen und sich ein nasses Vlies bildet. Das erhaltene Vlies wird
gepresst und über einen Zylindertrockner geführt, wodurch das restliche Wasser verdampft und
das Vlies verfestigt wird. Das fertige Vlies wird in 3 mal 3 cm große Stücke zerschnitten.

30

Beispiel 4b:

Je ein zugeschnittenes Vliesstück aus Beispiel 4a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp.,

Gloeocapsa sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der Vliesstücke ein Bewuchs feststellbar.

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Vliesstoffe, enthaltend antimikrobielle Polymere.
- 5 2. Antimikrobielle Vliesstoffe nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vliesstoffe aus einem nicht-antimikrobiellen Substrat bestehen, das mit
mindestens einem antimikrobiellen Polymer ganz oder teilweise beschichtet wurde.
- 10 3. Antimikrobielle Vliesstoffe, nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als nicht-antimikrobielles Substrat Papier, Textilverbundstoffe, Polymerfasern,
Metallfasern, Glaswolle, Pflanzenfasern eingesetzt wird.
- 15 4. Antimikrobielle Vliesstoffe nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vliesstoffe aus einem Polymerblend aus mindestens einem antimikrobiellen
Polymeren und mindestens einem weiteren nicht-antimikrobiellen Polymeren bestehen.
- 20 5. Antimikrobielle Vliesstoffe nach Anspruch 2, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als nicht-antimikrobielles Substrat Seide, Kunstseide, Baumwolle, Wolle, Flachs,
Ramie, Aramid, Polyethersulfone, Polyamide, Polyester, Polyacrylderivate, Polyethylen,
Polypropylen, PTFE, Polymethacrylate, Polysulfone, Polyacrylnitrile, Cellulose,
25 Celluloseacetat, Cellulosederivate oder deren Blends eingesetzt werden.
- 30 6. Antimikrobielle Vliesstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vliesstoffe aus einem nicht-antimikrobiellen Polymeren bestehen, die durch
Pfropfpolymerisation mit Monomeren zum Erhalt einer antimikrobiellen, polymeren
Oberfläche beschichtet werden.
7. Antimikrobielle Vliesstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die antimikrobiellen Polymere bzw. die antimikrobielle Oberfläche aus mindestens einem der folgenden Monomere hergestellt wurden: Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propan sulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.

8. Antimikrobielle Vliesstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Vliesstoffe 0.01 – 25 Gew.-% antimikrobielle Polymere enthalten.

9. Verwendung der antimikrobiellen Vliesstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Teil von Filtersystemen oder Filtermodulen.

10. Verwendung der antimikrobiellen Vliesstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Filtration von Bier, Wein, Obstsaften, Milch oder Trinkwasser oder in Klimaanlage.

11. Verwendung der antimikrobiellen Vliesstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Flüssig/Gasförmig-Trennsystem (Oxygenatormodul).

12. Verwendung der antimikrobiellen Vliesstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Kleidung, Bettwäsche, Abdecklacken, Boden- oder Wandbeläge, Reinigungstücher, Hygienematerial, Taschentücher, Sitzbezügen oder in Klimaanlage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M16/00 D21H21/36 D06M15/21 D06M15/263 D06M15/267
D06M15/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M D21H A01N A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 32687 A (HENKEL KGAA ;JANSEN WALTER (DE); RIESOP JOERG (DE); MOHR KLAUS PET) 1 July 1999 (1999-07-01) claims	1-4,8,12
P,A	EP 1 169 988 A (CSS INC ;KANO HIDEYUKI (JP)) 9 January 2002 (2002-01-09) column 5, line 50 -column 6, line 15; claims	1-6,12
X	US 5 993 840 A (FAWKES DAVID MELVILLE ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) column 1, line 8 - line 12 column 1, line 66 -column 2, line 13 column 5, line 56 -column 6, line 32	1-5,12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2002

Date of mailing of the international search report

16/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04806

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 21253 A (HILL HELLA & HF ;KLESSE WOLFGANG (DE); ROEHM GMBH (DE); PFIRMANN M) 22 May 1998 (1998-05-22) page 18, last paragraph -page 19, paragraph 1; claims ----	1,9,12
X	DE 40 28 326 A (SARTORIUS GMBH) 14 March 1991 (1991-03-14) page 5, line 10 - line 48 ----	1-7,9
X	WO 97 32477 A (BASF AG ;GEBHARDT NORBERT (DE); ZELLER DIETER (DE); NILZ CLAUDIA () 12 September 1997 (1997-09-12) the whole document -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04806

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932687	A	01-07-1999	DE 19756735 A1 AU 2269999 A CA 2315778 A1 WO 9932687 A1 EP 1042533 A1	24-06-1999 12-07-1999 01-07-1999 01-07-1999 11-10-2000
EP 1169988	A	09-01-2002	WO 0147461 A1 EP 1169988 A1	05-07-2001 09-01-2002
US 5993840	A	30-11-1999	AT 205094 T AU 704221 B2 AU 6310396 A BR 9609699 A CA 2226720 A1 DE 69615035 D1 DE 69615035 T2 EP 0841957 A1 WO 9705910 A1 JP 2000501790 T	15-09-2001 15-04-1999 05-03-1997 23-03-1999 20-02-1997 11-10-2001 21-03-2002 20-05-1998 20-02-1997 15-02-2000
WO 9821253	A	22-05-1998	DE 19646965 A1 AU 5051498 A DE 19654897 A1 DE 59706518 D1 WO 9821253 A1 EP 0938511 A1 JP 2001504531 T US 6194530 B1	04-06-1998 03-06-1998 04-06-1998 04-04-2002 22-05-1998 01-09-1999 03-04-2001 27-02-2001
DE 4028326	A	14-03-1991	DE 4028326 A1 DE 59009071 D1 WO 9103506 A1 EP 0490940 A1 US 5556708 A	14-03-1991 14-06-1995 21-03-1991 24-06-1992 17-09-1996
WO 9732477	A	12-09-1997	DE 19608555 A1 AT 218805 T AU 717074 B2 AU 2023997 A BR 9707833 A CA 2248154 A1 CZ 9802790 A3 DE 59707501 D1 DK 884945 T3 WO 9732477 A1 EP 0884945 A1 JP 2000506154 T NO 984092 A NZ 331592 A PL 328772 A1 US 6261581 B1	11-09-1997 15-06-2002 16-03-2000 22-09-1997 27-07-1999 12-09-1997 14-04-1999 18-07-2002 15-07-2002 12-09-1997 23-12-1998 23-05-2000 04-11-1998 28-02-2000 15-02-1999 17-07-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M16/00 D21H21/36 D06M15/21 D06M15/263 D06M15/267
D06M15/285

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M D21H A01N A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 32687 A (HENKEL KGAA ;JANSSEN WALTER (DE); RIESOP JOERG (DE); MOHR KLAUS PET) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche	1-4,8,12
P,A	EP 1 169 988 A (CSS INC ;KANO HIDEYUKI (JP)) 9. Januar 2002 (2002-01-09) Spalte 5, Zeile 50 -Spalte 6, Zeile 15; Ansprüche	1-6,12
X	US 5 993 840 A (FAWKES DAVID MELVILLE ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 12 Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 2, Zeile 13 Spalte 5, Zeile 56 -Spalte 6, Zeile 32 -/--	1-5,12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 21253 A (HILL HELLA & HF ;KLESSE WOLFGANG (DE); ROEHM GMBH (DE); PFIRMANN M) 22. Mai 1998 (1998-05-22) Seite 18, letzter Absatz -Seite 19, Absatz 1; Ansprüche ----	1,9,12
X	DE 40 28 326 A (SARTORIUS GMBH) 14. März 1991 (1991-03-14) Seite 5, Zeile 10 - Zeile 48 ----	1-7,9
X	WO 97 32477 A (BASF AG ;GEBHARDT NORBERT (DE); ZELLER DIETER (DE); NILZ CLAUDIA () 12. September 1997 (1997-09-12) das ganze Dokument -----	1,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04806

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9932687 A	01-07-1999	DE 19756735 A1 AU 2269999 A CA 2315778 A1 WO 9932687 A1 EP 1042533 A1	24-06-1999 12-07-1999 01-07-1999 01-07-1999 11-10-2000
EP 1169988 A	09-01-2002	WO 0147461 A1 EP 1169988 A1	05-07-2001 09-01-2002
US 5993840 A	30-11-1999	AT 205094 T AU 704221 B2 AU 6310396 A BR 9609699 A CA 2226720 A1 DE 69615035 D1 DE 69615035 T2 EP 0841957 A1 WO 9705910 A1 JP 2000501790 T	15-09-2001 15-04-1999 05-03-1997 23-03-1999 20-02-1997 11-10-2001 21-03-2002 20-05-1998 20-02-1997 15-02-2000
WO 9821253 A	22-05-1998	DE 19646965 A1 AU 5051498 A DE 19654897 A1 DE 59706518 D1 WO 9821253 A1 EP 0938511 A1 JP 2001504531 T US 6194530 B1	04-06-1998 03-06-1998 04-06-1998 04-04-2002 22-05-1998 01-09-1999 03-04-2001 27-02-2001
DE 4028326 A	14-03-1991	DE 4028326 A1 DE 59009071 D1 WO 9103506 A1 EP 0490940 A1 US 5556708 A	14-03-1991 14-06-1995 21-03-1991 24-06-1992 17-09-1996
WO 9732477 A	12-09-1997	DE 19608555 A1 AT 218805 T AU 717074 B2 AU 2023997 A BR 9707833 A CA 2248154 A1 CZ 9802790 A3 DE 59707501 D1 DK 884945 T3 WO 9732477 A1 EP 0884945 A1 JP 2000506154 T NO 984092 A NZ 331592 A PL 328772 A1 US 6261581 B1	11-09-1997 15-06-2002 16-03-2000 22-09-1997 27-07-1999 12-09-1997 14-04-1999 18-07-2002 15-07-2002 12-09-1997 23-12-1998 23-05-2000 04-11-1998 28-02-2000 15-02-1999 17-07-2001